

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 567**

51 Int. Cl.:  
**C01B 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06743192 .4**  
96 Fecha de presentación: **20.02.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1866239**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de cloro**

30 Prioridad:  
**23.02.2005 DE 102005008612**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.03.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**SESING, Martin;**  
**DIEFENBACHER, Armin;**  
**VOSS, Hartwig;**  
**SCHUBERT, Olga;**  
**SEIDEMANN, Lothar;**  
**KARCHES, Martin;**  
**GRASSLER, Thomas y**  
**STROEFER, Eckhard**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 377 567 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de cloro

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de cloro mediante oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno.

5 En el procedimiento de oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno desarrollado por Deacon 1868, se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción de equilibrio exotérmica para dar cloro. Mediante transformación de cloruro de hidrógeno en cloro se puede desacoplar la obtención de cloro de la obtención de hidróxido sódico mediante electrólisis de cloruros alcalinos. Tal desacoplamiento es atractivo, ya que la demanda de cloro crece mundialmente con mayor intensidad que la demanda de hidróxido sódico. Además se produce cloruro de hidrógeno  
10 en grandes cantidades, a modo de ejemplo en reacciones de fosgenizado, por ejemplo en la obtención de isocianato, como producto de copulado. El cloruro de hidrógeno formado en la obtención de isocianato se emplea predominantemente en la oxiclорación de etileno para dar 1,2-dicloroetano, que se elabora adicionalmente para dar cloruro de vinilo, y por último para dar PVC.

15 La EP-A 0 765 838 da a conocer un procedimiento para la elaboración del gas de reacción producido en la oxidación de cloruro de hidrógeno a partir de cloro, cloruro de hidrógeno, oxígeno y vapor de agua, en el que el gas de reacción que sale del reactor de oxidación se enfría en tal medida que se condensan agua de reacción y cloruro de hidrógeno en forma de ácido clorhídrico concentrado, se separa del gas de reacción y se esclusa el ácido clorhídrico concentrado, se seca el gas de reacción, liberado esencialmente de agua y una parte de cloruro de hidrógeno, se compacta a 1 hasta 30 bar el gas de reacción desecado, constituido por cloro, oxígeno y cloruro de hidrógeno, y se  
20 enfría el gas de reacción compactado, y en este caso se licua en su mayoría, devolviéndose al menos parcialmente al reactor de oxidación componentes no condensables del gas de reacción.

Para la separación de cloro, la mezcla de gas de reacción desecada y compactada se licua en un denominado recuperador de cloro, formado como refrigerador de descompresión, hasta una fracción residual reducida, de aproximadamente un 10 a un 20 %. La corriente principal de cloro líquida separada en el recuperador de cloro se purifica adicionalmente a continuación en una columna de destilación, en la que el cloro se libera de cloruro de hidrógeno residual disuelto, oxígeno y gases inertes. El gas extraído en la cabeza de la columna de destilación, esencialmente constituido por cloruro de hidrógeno, cloro, oxígeno y gases inertes, se devuelve a la etapa de compresión. Los componentes gaseosos no condensados en el recuperador de cloro, incluyendo la fracción de cloro residual, se licuan parcialmente en una etapa de refrigeración posterior a temperatura claramente más reducida. El  
25 gas de escape remanente, constituido por cloruro de hidrógeno no transformado, oxígeno, así como gases inertes, se recicla en el reactor de oxidación. Una cantidad parcial de gas reciclado se separa como corriente gaseosa de purga, y se esclusa del procedimiento, para impedir un aumento de nivel de impurezas.

35 En el caso del cloruro de hidrógeno empleado en la reacción de Deacon se trata frecuentemente de cloruro de hidrógeno gaseoso, que se produce en otro procedimiento de obtención, a modo de ejemplo en la obtención de isocianato, como producto de copulado.

En el procedimiento del estado de la técnica, en el que se separa cloro de la corriente gaseosa de productos que contiene cloro de la oxidación de cloruro de hidrógeno, exclusivamente mediante condensación, es desfavorable que sean necesarias temperaturas muy bajas para liberar sensiblemente de cloro la corriente gaseosa de productos. La corriente gaseosa residual que contiene los componentes gaseosos no condensables contiene también cantidades considerables de gases inertes, incluyendo dióxido de carbono. Estos se concentrarían en la recirculación de la corriente gaseosa residual que contiene oxígeno en el reactor de oxidación de cloruro de hidrógeno en valores inadmisiblemente elevados, de modo que de esta corriente gaseosa residual se debe separar y esclugar del procedimiento una corriente gaseosa de purga antes de la recirculación en la oxidación de cloruro de hidrógeno. No obstante, esta corriente gaseosa de purga contiene aún cantidades de cloro dignas de mención, ya que la  
40 separación de cloro mediante condensación se consigue sólo de manera incompleta. Por lo tanto, en este caso se pierden cantidades de cloro dignas de mención con la corriente gaseosa de purga.

Es tarea de la invención poner a disposición un procedimiento mejorado para la obtención de cloro a partir de cloruro de hidrógeno, y en especial poner remedio a los inconvenientes del estado de la técnica.

45 El problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de cloro a partir de cloruro de hidrógeno con los pasos:

a) alimentación de una corriente a1 que contiene cloruro de hidrógeno, y una corriente a2 que contiene oxígeno, en una zona de oxidación, y oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno para dar cloro, obteniéndose una corriente gaseosa de producto a3 que contiene cloro, agua, oxígeno, dióxido de carbono, y en caso dado gases inertes;

b) enfriamiento de la corriente gaseosa de producto a3 y separación de agua y de cloruro de hidrógeno como ácido clorhídrico acuoso, permaneciendo una corriente gaseosa b que contiene cloro, agua, oxígeno, dióxido de carbono, y en caso dado gases inertes;

5 c) secado de la corriente gaseosa b, permaneciendo una corriente gaseosa c sensiblemente anhidra, que contiene cloro, oxígeno, dióxido de carbono, y en caso dado gases inertes;

d) licuefacción al menos parcial de la corriente gaseosa c y de una corriente de reflujo f1 rica en cloro, que contiene cloro, oxígeno y dióxido de carbono, mediante compresión y refrigeración, obteniéndose una corriente d licuada al menos parcialmente;

10 e) separación gas/líquido de la corriente de en una corriente gaseosa e1 que contiene cloro, oxígeno, dióxido de carbono, y en caso dado gases inertes, y una corriente líquida e2 que contiene cloro, oxígeno y dióxido de carbono, introduciéndose en una columna y conduciéndose parcialmente en circuito la corriente comprimida d, destilándose de la corriente líquida saliente el oxígeno disuelto en la corriente líquida rica en cloro, y en caso dado gases inertes disueltos, a través de la corriente gaseosa ascendente en la columna, y disolviéndose simultáneamente dióxido de carbono contenido en la corriente gaseosa ascendente de la corriente líquida que se descarga a partir de la corriente gaseosa;

15 f) alimentación de al menos una parte de corriente gaseosa e1 en una unidad de separación por membrana y separación en la corriente de reflujo rica en cloro f1 y una corriente gaseosa f2 pobre en cloro, que contiene cloro, oxígeno y dióxido de carbono, mediante separación por membrana, y recirculación de la corriente de reflujo rica en cloro f1 en el paso d);

20 g) separación de la corriente líquida e2 mediante destilación en una corriente de cloro g1, y una corriente g2 constituida esencialmente por oxígeno y dióxido de carbono;

devolviéndose a la zona de oxidación (etapa a) al menos una parte de corriente gaseosa e1 y/o f2.

25 La corriente gaseosa de alimentación a1 empleada en el paso de procedimiento a), que contiene cloruro de hidrógeno, es habitualmente una corriente que contiene cloruro de hidrógeno, que se produce en un procedimiento como corriente de descarga, formándose cloruro de hidrógeno como producto de copulado. Tales procedimientos son, a modo de ejemplo,

(1) la obtención de isocianato a partir de fosgeno y aminas,

(2) la obtención de cloruro de ácido,

(3) la obtención de policarbonato,

30 (4) la obtención de cloruro de vinilo a partir de dicloruro de etileno,

(5) la cloración de compuestos aromáticos.

La corriente gaseosa de alimentación a1, que contiene cloruro de hidrógeno, contiene componentes secundarios. Habitualmente contiene impurezas insolubles en agua, que pueden ser de naturaleza tanto orgánica, como también inorgánica. Impurezas orgánicas son, a modo de ejemplo, hidrocarburos o hidrocarburos clorados.

35 Hidrocarburos típicos, que pueden estar contenidos en las corrientes de gas de empleo empleadas según la invención, que contienen cloruro de hidrógeno, comprenden compuestos aromáticos, como benceno, tolueno, xilenos, y compuestos alifáticos con 6 a 12 átomos de carbono. Hidrocarburos clorados típicos comprenden fosgeno, tetracloruro de carbono, cloruro de vinilo y dicloroetano. Los hidrocarburos e hidrocarburos clorados pueden estar contenidos en cantidades hasta un 20 % en volumen, en general hasta 30 000 ppm, preferentemente en cantidades hasta 10 000 ppm, y en especial en cantidades de 100 a 3000 ppm. Como componentes secundarios inorgánicos pueden estar contenidos, a modo de ejemplo, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, así como otros gases inertes, en general en cantidades hasta un 10 % en volumen, preferentemente en cantidades hasta un 1 % en volumen.

45 De modo preferente, la corriente de alimentación que contiene cloruro de hidrógeno a1 se purifica previamente antes de la introducción en la zona de oxidación mediante paso a través de un lecho de purificación y adsorción de hidrocarburos contenidos en la misma en el lecho de purificación. En este caso, el lecho de purificación está constituido por adsorbentes apropiados, preferentemente en forma enteriza, como bolas, productos de extrusión o comprimidos. Materiales apropiados que entran en consideración como adsorbentes son, a modo de ejemplo,

carbón activo, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de silicio, óxido de hierro, zeolitas y tamices moleculares. También pueden ser materiales apropiados óxidos metálicos o halogenuros metálicos, como óxidos o halogenuros de cobre o rutenio, o bien sus mezclas, sobre un soporte de material inorgánico ignífugo, como óxido de aluminio, óxido de titanio o dióxido de silicio. Adsorbentes preferentes son óxido de aluminio, carbón activo y alúmina.

- 5 En el paso de oxidación a), la corriente que contiene cloruro de hidrógeno a1 se alimenta a una zona de oxidación con una corriente que contiene oxígeno a2, y se oxida mediante catálisis.

10 En el procedimiento catalítico conocido como proceso de Deacon se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción de equilibrio exotérmica para dar cloro, produciéndose vapor de agua. Las temperaturas de reacción habituales se sitúan entre 150 y 500°C, las presiones de reacción habituales se sitúan entre 1 y 25 bar. Además es conveniente emplear oxígeno en cantidades sobreestequiométricas. A modo de ejemplo es habitual un exceso doble a cuádruple. Ya que no se deben temer pérdidas de selectividad, puede ser ventajoso económicamente trabajar a presiones relativamente elevadas, y correspondiente en tiempos de residencia más largos frente a presión normal.

15 Catalizadores apropiados contienen, a modo de ejemplo, óxido de rutenio, cloruro de rutenio, u otros compuestos de rutenio sobre dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio o dióxido de circonio como soporte. Catalizadores apropiados se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante aplicación de cloruro de rutenio sobre el soporte, y secado subsiguiente, o secado y calcinación. De modo complementario o en lugar de un óxido de rutenio, los catalizadores apropiados pueden contener también compuestos de otros metales nobles, a modo de ejemplo oro, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre o reno. Los catalizadores apropiados pueden contener además óxido de cromo (III).

20 Además son apropiados catalizadores que contienen sobre un soporte un 0,001 a un 30 % en peso de oro, un 0 a un 3 % en peso de uno o varios metales alcalinotérreos, un 0 a un 3 % en peso de uno o varios metales alcalinos, un 0 a un 10 % en peso de uno o varios metales del grupo de tierras raras, y un 0 a un 10 % en peso de uno o varios metales adicionales, seleccionados a partir del grupo constituido por rutenio, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre y reno, referido respectivamente al peso total de catalizador.

25 Tales catalizadores soporte que contienen oro, en especial a temperaturas de  $\leq 250^\circ\text{C}$ , presentan en la oxidación de cloruro de hidrógeno una actividad más elevada que los catalizadores que contienen rutenio del estado de la técnica.

Instalaciones de reacción habituales, en las que se lleva a cabo la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, son un reactor de lecho fijo o lecho fluidizado. La oxidación de cloruro de hidrógeno se puede llevar a cabo en varias etapas.

30 La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno se puede llevar a cabo por vía adiabática, o preferentemente isotérmica, o casi isotérmica, de manera discontinua, preferentemente continua, como procedimiento de lecho fluidizado o fijo. Preferentemente se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado a una temperatura de 320 a 400°C y una presión de 2 a 8 bar.

35 En el régimen isotérmico o casi isotérmico se pueden emplear también varios, es decir, 2 a 10, preferentemente 2 a 6, de modo especialmente preferente 2 a 5, en especial 2 a 3 reactores conectados en serie, con refrigeración intermedia adicional. El oxígeno se puede añadir completamente junto con el cloruro de hidrógeno antes del primer reactor, o distribuido a través de los diversos reactores. Esta conexión en serie de reactores aislados se puede reunir también en una instalación.

40 Una forma de ejecución consiste en emplear en el reactor de lecho fijo un apilado de catalizador estructurado, en el que aumenta la actividad de catalizador en sentido de circulación. Tal estructurado del apilado de catalizador se puede efectuar mediante impregnado variable del soporte de catalizador con masa activa o mediante diferente dilución del catalizador con un material inerte. Como material inerte se pueden emplear, a modo de ejemplo, anillos, cilindros o bolas de dióxido de titanio, dióxido de circonio o sus mezclas, óxido de aluminio, esteatita, cerámica, vidrio, grafito o acero refinado. En el empleo preferente de cuerpos moldeados de catalizador, el material inerte tendrá preferentemente dimensiones externas similares.

45 Como cuerpos moldeados de catalizador es apropiada cualquier forma, son preferentes comprimidos, anillos, cilindros, estrellas, ruedas o bolas, son especialmente preferentes anillos, cilindros o barras en estrella.

50 Como catalizadores heterogéneos son apropiados en especial compuestos de rutenio o compuestos de cobre sobre materiales soporte, que pueden estar también dopados, en caso dado son preferentes catalizadores de rutenio dopados. Como materiales soporte son apropiados, a modo de ejemplo, dióxido de silicio, grafito, dióxido de titanio con estructura de rutilo o anatasa, dióxido de circonio, óxido de aluminio o sus mezclas, preferentemente dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de aluminio o sus mezclas, de modo especialmente preferente óxido de aluminio gamma o alfa, o sus mezclas.

Los catalizadores soporte de cobre, o bien rutenio, se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante impregnado del material soporte con disoluciones acuosas de  $\text{CuCl}_2$ , o bien  $\text{RuCl}_3$ , y en caso dado de un promotor para el dopaje, preferentemente en forma de sus cloruros. El conformado del catalizador se puede efectuar después, o preferentemente antes del impregnado del material soporte.

5 Para el dopaje son apropiados como promotores metales alcalinos, como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente litio, sodio y potasio, de modo especialmente preferente potasio, metales alcalinotérreos, como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferentemente magnesio y calcio, de modo especialmente preferente magnesio, metales del grupo de tierras raras, como escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferentemente escandio, itrio, lantano y cerio, de modo especialmente preferente lantano y cerio, o sus mezclas.

10 Los cuerpos moldeados se pueden secar a continuación a temperaturas de 100 a 500°C, preferentemente 100 a 400°C, a modo de ejemplo bajo una atmósfera de nitrógeno, argón o aire, y calcinar en caso dado. Los cuerpos moldeados se secan preferentemente en primer lugar a 100 hasta 200°C, y a continuación se calcinan a 200 hasta 400°C.

15 La conversión de cloruro de hidrógeno en paso simple se puede limitar a un 15 hasta un 90 %, preferentemente un 40 a un 85 %, de modo especialmente preferente un 50 a un 80 %. El cloruro de hidrógeno no transformado se puede devolver parcial o completamente a la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno tras separación. La proporción volumétrica de cloruro de hidrógeno para dar oxígeno en la entrada del reactor se sitúa generalmente entre 1 : 1 y 20 : 1, preferentemente entre 2 : 1 y 8 : 1, de modo especialmente preferente entre 2 : 1 y 5 : 1.

20 En un paso b), que se puede denominar paso de extinción y absorción, se enfría la corriente gaseosa de producto a3, y se separan agua y cloruro de hidrógeno de la corriente gaseosa de producto a3 como ácido clorhídrico acuoso. La corriente gaseosa de producto caliente a3 se enfría mediante puesta en contacto con un agente de extinción, en general agua o ácido clorhídrico diluido, en una instalación de contacto de fases apropiada, a modo de ejemplo una columna de empaquetadura o pisos, un lavador de chorro o una torre de pulverizado, absorbiéndose en general ya una parte de cloruro de hidrógeno en el agente de extinción. La corriente gaseosa de producto enfriada de este modo se pone en contacto a continuación con un agente de absorción. Como agente de absorción son apropiados agua y ácido clorhídrico de cualquier dilución, que no esté saturado con cloruro de hidrógeno. Preferentemente se emplea agua como agente de absorción. La temperatura de absorción asciende habitualmente a 0 hasta 150°C, preferentemente de 30 a 100°C, la presión de absorción asciende habitualmente a 0,5 hasta 20 bar, preferentemente de 1 a 10 bar. El ácido clorhídrico resultante se puede emplear como agente de extinción para el enfriamiento de la corriente gaseosa de producto a3. La corriente gaseosa b que abandona la zona de extinción y absorción contiene cloro, agua, oxígeno, dióxido de carbono, y en general también gases inertes (principalmente nitrógeno). Además, también puede contener ciertas cantidades de cloruro de hidrógeno. Esta se puede liberar de trazas de humedad mediante puesta en contacto con agentes de secado en una etapa de secado c) subsiguiente. Agentes de secado apropiados son, a modo de ejemplo, ácido sulfúrico concentrado, tamices moleculares o adsorbentes higroscópicos. Se obtiene una corriente gaseosa c esencialmente anhidra, que contiene cloro, oxígeno, dióxido de carbono, y en caso dado gases inertes.

35 En un paso d) se licua al menos parcialmente mediante compresión y enfriamiento la corriente gaseosa c, y una corriente de reflujo f1 rica en cloro, que contiene cloro, oxígeno y dióxido de carbono, que se obtuvo mediante separación por membrana (véase a continuación). En general se reúnen ambas corrientes y se comprimen mediante compresión de una o varias etapas a una presión en el intervalo de 5 a 50 bar, y simultáneamente mediante enfriamiento de una o varias etapas a una temperatura en el intervalo de 0 a -70°C. Las corrientes se pueden compactar y enfriar también por separado, pudiendo resultar una o varias corrientes d licuadas por separado.

40 En una subsiguiente separación gas/líquido e) se separa la corriente d en una corriente gaseosa e1 que contiene cloro, oxígeno, dióxido de carbono, y en caso dado gases inertes, y en una corriente líquida e2 que contiene cloro, oxígeno y dióxido de carbono. Este paso se denomina también "flash". La separación gas/líquido se efectúa introduciéndose la corriente d comprimida en una columna, y conduciéndose la misma en contracorriente respecto a la fase gaseosa ascendente, e introduciéndose de nuevo parcialmente en la columna la fase líquida que se descarga en la columna, rica en cloro, y conduciéndose la misma en circuito en parte. Preferentemente se conduce en circuito un 0 a un 80 % en peso de corriente líquida rica en cloro extraída en la cola de la columna, es decir, preferentemente se introduce de nuevo en la cabeza de la columna. En este caso, el dióxido de carbono contenido en la corriente gaseosa ascendente se desprende de la corriente gaseosa, y se puede separar más tarde sin problema mediante destilación (junto con oxígeno remanente) de cloro. Resulta una corriente gaseosa pobre en dióxido de carbono e1, que se puede devolver al menos parcialmente a la zona de oxidación. De este modo, las corrientes parciales que se separan de las corrientes e1, o bien f1, devueltas a la zona de oxidación, como corrientes gaseosas de purga, y se esclusan del procedimiento para evitar una concentración de dióxido de carbono, permanecen relativamente reducidas, mediante lo cual se limita también la pérdida de cloro mediante las corrientes gaseosas de purga.

5 Estrictamente, los pasos e) y g), es decir, separación gas/líquido y destilación de la fase líquida e2 para la obtención de una corriente de cloro pura g1, se pueden llevar a cabo también conjuntamente en una columna. No obstante, es preferente llevar a cabo en primer lugar la separación gas/líquido en una primera columna, y a continuación la obtención de cloro mediante destilación de la fase líquida en otra columna. Resulta una acción de separación mejor en suma, y una corriente de cloro g1 de pureza más elevada.

La corriente gaseosa separada e1 contiene en general un 1 a un 40 % en moles de cloro, un 1 a un 80 % en moles de oxígeno, un 1 a un 80 % en moles de nitrógeno, un 0 a un 30 % en moles de dióxido de carbono, así como un 0 a un 20 % en moles de otros componentes, como por ejemplo gases nobles, monóxido de carbono y cloruro de hidrógeno.

10 La corriente líquida e2 contiene en general un 80 a un 100 % en moles de cloro, un 0 a un 5 % en moles de oxígeno, un 0 a un 30 % en moles de dióxido de carbono, así como un 0 a un 30 % en moles de otros componentes, como por ejemplo gases nobles, monóxido de carbono y cloruro de hidrógeno.

15 En un paso f) se alimenta al menos una parte de corriente gaseosa e1 a una unidad de separación por membrana, y mediante separación por membrana se separa en la corriente rica en cloro f1 y una corriente gaseosa f2 pobre en cloro, que contiene cloro, oxígeno y dióxido de carbono. En una forma de ejecución se alimenta la corriente gaseosa e1 total a la unidad de separación por membrana. En otra forma de ejecución se alimenta sólo una parte de corriente gaseosa e1 a la unidad de separación por membrana, y se devuelve una parte adicional directamente a la zona de oxidación (paso a)). La proporción de estas corrientes parciales se puede configurar de manera variable. De este modo, en el caso de descenso de flujo a través de la membrana - debido a un envejecimiento del mismo - se puede devolver una corriente parcial creciente de corriente e1 directamente a la zona de oxidación.

20 La temperatura de la corriente gaseosa e1 es generalmente < 10°C, preferentemente < -5°C, de modo especialmente preferente < -20°C. La presión del lado de retentato de la unidad de membrana asciende en general a 5 hasta 50 bar, preferentemente 15 a 35 bar. Es decir, en la separación por membrana se aprovecha el hecho de que la corriente gaseosa e1 compactada, separada mediante separación gas/líquido, está sometida a una presión elevada. La presión del lado de permeato de la unidad de separación por membrana asciende en general a 1 hasta 15 bar, preferentemente 1 a 10 bar, de modo especialmente preferente 1 a 5 bar.

30 La separación en una corriente parcial rica en cloro y una corriente parcial pobre en cloro se puede ocasionar tanto mediante membranas que presentan una selectividad de permeación para cloro, es decir, que dejan pasar más fácilmente cloro que los demás componentes gaseosos, como también mediante membranas que dejan pasar los demás componentes gaseosos, en especial nitrógeno y oxígeno, más fácilmente que cloro. En el caso de una separación por membrana de varias etapas es posible también una combinación de varias membranas diferentes, pudiéndose combinar membranas de ambos tipos. Se describen membranas del tipo citado en primer lugar, por ejemplo, en la US 5 538 535, se describen membranas del tipo citado en último lugar, por ejemplo, en la WO 2001/02290.

35 Las capas con actividad de separación de las membranas pueden estar constituidas por polímeros o por materiales inorgánicos, como carbono, o materiales cerámicos. En el procedimiento según la invención se emplean de modo especialmente preferente membranas en las cuales se produce una corriente enriquecida con cloro como permeato, y una corriente empobrecida en cloro como retentato. Las capas con actividad de separación de tales membranas están constituidas en general por polímeros. Son preferentes aquellos polímeros que presentan un grado reducido de cristalinidad, o cuyas temperaturas de transición vítrea se sitúan incluso por debajo de la temperatura de operación de la unidad de separación por membrana. También son apropiados copolímeros en bloques con al menos una fase que presenta las propiedades citadas anteriormente.

45 Son ejemplos de polímeros apropiados goma de silicona, preferentemente polidimetilsiloxano (PDMS), de modo especialmente preferente PDMS reticulado transversalmente. Además son apropiados polímeros perfluorados y sus copolímeros, así como copolímeros de poliolefina, como terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPD) y copolímero de etileno-propileno (EPM), que presentan una estabilidad suficiente frente a cloro. La capa con actividad de separación puede ser una capa densa o una capa microporosa.

50 Las capas con actividad de separación están aplicadas habitualmente sobre estructuras soporte de una o varias capas (soportes), que son estables frente a cloro, o se encuentran en los poros de estructuras soporte porosas. Tales estructuras soporte pueden estar constituidas por polímeros estables, como politetrafluoreteno (PTFE) o fluoruro de polivinilideno (PVDF), o por materiales orgánicos, como metal, vidrio, carbono o cerámica.

Las membranas se emplean habitualmente en carcasas a prueba de presión, que permiten una separación entre espacio de retentato y espacio de permeato en las condiciones de presión necesarias. Las membranas se pueden realizar en geometría plana, tubular, de elementos multicanal, capilar o arrollada, para las que se encuentran

disponibles correspondientes cascadas de presión que permiten una separación entre retentato y permeato. Varios de estos elementos se pueden reunir en una carcasa para dar un módulo.

5 Se obtiene una corriente rica en cloro f1, en general con un 5 a un 50 % en moles, preferentemente un 15 a un 30 % en moles de cloro. La corriente pobre en cloro f2 presenta en general un contenido en cloro de un 0,1 a un 5 % en moles, preferentemente un 0,1 a un 3 % en moles, de modo especialmente preferente un 0,1 a un 1 % en moles.

La corriente rica en cloro f1 se devuelve como corriente de reflujo a la etapa de refrigeración y compresión d).

10 La corriente pobre en cloro f2 se puede excluir del procedimiento como corriente de gas de escape, o devolver al menos parcialmente a la zona de oxidación (etapa a)). La corriente pobre en cloro f2 se puede devolver completamente, o solo en parte, a la zona de oxidación, excluyéndose del procedimiento en el último caso otra corriente parcial como la denominada corriente gaseosa de purga.

15 La corriente líquida e2 que se produce en la separación gas/líquido se separa a continuación mediante destilación en una corriente de cloro g1 y una corriente g2, constituida esencialmente por oxígeno y dióxido de carbono. La destilación se lleva a cabo en general en una columna de destilación, a modo de ejemplo con 5 a 30 platos teóricos, a una temperatura en el intervalo de -50°C a +90°C, y a una presión en el intervalo de 4 a 40 bar. La corriente de cloro g1 obtenida de este modo presenta en general un contenido en cloro de un 95 a un 100 % en moles. La corriente g2, constituida esencialmente por oxígeno y dióxido de carbono, que contiene ambos componentes generalmente en al menos un 50 % en moles, se excluye del procedimiento como corriente de gas de escape.

La invención se explica más detalladamente a continuación por medio de dibujos.

La figura 1 representa esquemáticamente una forma de ejecución del procedimiento según la invención.

20 Una corriente de cloruro de hidrógeno I (a1) y una corriente II (a2) constituida por oxígeno técnicamente puro se alimentan a la zona de oxidación de cloruro de hidrógeno, constituida por un reactor principal 1 configurado como reactor de lecho fluidizado, y un reactor subsiguiente 2 configurado como reactor de lecho fijo. La mezcla gaseosa de productos IIb (a3) que abandona el reactor subsiguiente 2, que está constituida esencialmente por cloro, vapor de agua, oxígeno, cloruro de hidrógeno y dióxido de carbono, se pone en contacto con ácido clorhídrico V refrigerado, diluido, en la instalación de contacto de fases 3, a modo de ejemplo una columna de empaquetadura, un lavador de chorro o una torre de pulverizado, produciéndose una corriente XVI constituida por ácido clorhídrico de concentración más elevada (con un contenido en HCl de un 20 a un 35 % en peso). La corriente de descarga IV que contiene aún HCl se pone en contacto con agua VI en la columna de absorción 4, a modo de ejemplo una columna de empaquetadura o platos, produciéndose una corriente constituida por ácido clorhídrico diluido (con un contenido en HCl de un 1 a un 15 % en peso) V, que se enfría y se conduce a la instalación de contacto de fases 3 como agente de extinción. La corriente VII (b) que abandona la columna de absorción de cloruro de hidrógeno 4 está constituida esencialmente por cloro, oxígeno y dióxido de carbono, y contiene aún trazas de agua. Esta corriente se pone en contacto con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado en una columna de platos o empaquetadura 5, para eliminar trazas de agua. La corriente VIII (c) resultante, prácticamente anhídrica, se comprime a continuación en la etapa de compresión y refrigeración 6, que comprende un compresor de varias etapas con refrigeración intermedia (agente refrigerante: agua), seguido de un cambiador de calor (con refrigeración de salmuera), a una presión de aproximadamente 15 a 35 bar, y se enfría a una temperatura de aproximadamente -20 a -50°C, licuándose la mayor parte de cloro. La corriente IX (d) resultante, parcialmente licuada, se conduce a la instalación de separación de fases 7. Esta está configurada preferentemente como columna de empaquetadura, añadiéndose la corriente 9 en la cabeza de la columna, y conduciéndose en circuito una parte de fase líquida rica en cloro extraída en la cola de la columna, es decir, introduciéndose la misma de nuevo en la columna. La fase gaseosa X (e1) separada está constituida esencialmente por cloro, oxígeno y dióxido de carbono. Esta corriente X (e1) se alimenta a una unidad de separación por membrana 9, y se separa en la misma a una corriente XI (f1) rica en cloro, que contiene esencialmente oxígeno y dióxido de carbono, y una corriente XV (f2) pobre en cloro, que contiene predominantemente oxígeno, y además dióxido de carbono. La corriente XI rica en cloro se recircula antes de la etapa de compresión y refrigeración 6. De la corriente XV (f2) se separa y se excluye del procedimiento una corriente gaseosa de purga XVII. No obstante, la mayor parte de corriente XV (f2) se devuelve al reactor principal 1. La corriente de cloro XII (e2) líquida, que se descarga de la instalación de separación de fases, que contiene aún dióxido de carbono y oxígeno, se alimenta en la columna de destilación 8. Esta está configurada, a modo de ejemplo, como columna de platos con 10 a 20 platos teóricos, y se acciona a una temperatura de -50 a +90°C, y a una presión de 4 a 40 bar. Resulta una corriente de cloro pura XIII (g1) con un contenido en cloro de > 95 % en peso como corriente de descarga de cola y una corriente de evacuación XIV (g2) constituida por dióxido de carbono y oxígeno, que contiene aún cantidades muy reducidas de cloro (típicamente < 5 % en volumen), y se excluye del procedimiento.

55 La figura 2 representa esquemáticamente otra forma de ejecución del procedimiento según la invención.

A diferencia del procedimiento según la figura 1 se separa una corriente parcial XXI de la fase gaseosa X obtenida mediante separación gas/líquido, y se devuelve directamente al reactor principal 1. Otra corriente parcial XX se alimenta a la unidad de separación por membrana 9, excluyéndose del procedimiento la corriente pobre en cloro obtenida como corriente gaseosa de purga XVII.

5 La figura 3 representa esquemáticamente otra forma de ejecución del procedimiento según la invención.

A diferencia del procedimiento según la figura 2, de la corriente XVIII pobre en cloro obtenida mediante separación por membrana se excluye del procedimiento una primera corriente parcial XVII como corriente gaseosa de purga, y se devuelve una segunda corriente parcial XIX al reactor principal 1.

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la obtención de cloro a partir de cloruro de hidrógeno con los pasos:

- 5 a) alimentación de una corriente a1 que contiene cloruro de hidrógeno, y una corriente a2 que contiene oxígeno, en una zona de oxidación, y oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno para dar cloro, obteniéndose una corriente gaseosa de producto a3 que contiene cloro, agua, oxígeno, dióxido de carbono y gases inertes;
- b) enfriamiento de la corriente gaseosa de producto a3 y separación de agua y de cloruro de hidrógeno como ácido clorhídrico acuoso, permaneciendo una corriente gaseosa b que contiene cloro, agua, oxígeno, dióxido de carbono y gases inertes;
- 10 c) secado de la corriente gaseosa b, permaneciendo una corriente gaseosa c sensiblemente anhidra, que contiene cloro, oxígeno, dióxido de carbono y gases inertes;
- d) licuefacción al menos parcial de la corriente gaseosa c y de una corriente de reflujo f1 rica en cloro, que contiene cloro, oxígeno y dióxido de carbono, mediante compresión y refrigeración, obteniéndose una corriente d licuada al menos parcialmente;
- 15 e) separación gas/líquido de la corriente de en una corriente gaseosa e1 que contiene cloro, oxígeno, dióxido de carbono y gases inertes, y una corriente líquida e2 que contiene cloro, oxígeno y dióxido de carbono, introduciéndose en una columna y conduciéndose parcialmente en circuito la corriente comprimida d, destilándose de la corriente líquida saliente el oxígeno disuelto en la corriente líquida rica en cloro, y en caso dado gases inertes disueltos, a través de la corriente gaseosa ascendente en la columna, y disolviéndose simultáneamente dióxido de carbono contenido en la corriente gaseosa ascendente de la corriente líquida que se descarga a partir de la corriente
- 20 gaseosa;
- f) alimentación de al menos una parte de corriente gaseosa e1 en una unidad de separación por membrana y separación en la corriente de reflujo rica en cloro f1 y una corriente gaseosa f2 pobre en cloro, que contiene cloro, oxígeno y dióxido de carbono, mediante separación por membrana, y recirculación de la corriente de reflujo rica en cloro f1 en el paso d);
- 25 g) separación de la corriente líquida e2 mediante destilación en una corriente de cloro g1, y una corriente g2 constituida esencialmente por oxígeno y dióxido de carbono;
- devolviéndose a la zona de oxidación (etapa a) al menos una parte de corriente gaseosa e1 y/o f2.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente pobre en cloro f2 se devuelve al menos parcialmente a la zona de oxidación (etapa a)).
- 30 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se esclusa del procedimiento una parte de corriente pobre en cloro f2.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se devuelve a la zona de oxidación (etapa a)) una parte de la corriente e1.

35





